

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-036458

(43)Date of publication of application : 14.03.1980

(51)Int.Cl.

A01N 25/04

(21)Application number : 53-110942

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1978

(72)Inventor : OKAMOTO YUKIKAZU
TAGAMI MANABU

(54) STABLE AQUEOUS SUSPENSION PESTICIDE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A stable aqueous suspension pesticide composition preservable for a long time, prepared by finely dispersing an active solid pesticide constituent having a water-solubility $\leq 1\text{wt}\%$ with a surfactant having an $\text{HLB} \leq 5$, and polyvinyl alcohol as essential constituents in water.

CONSTITUTION: (A) An active pesticide constituent having a water-solubility $\leq 1\text{wt}\%$, which is a solid at normal temperature, is mixed with proper amounts of (B) a surfactant having an $\text{HLB} \leq 5$, e.g. a sorbitan alkylate, (C) polyvinyl alcohol, (D) ethylene glycol, and (E) liquid paraffin as essential constituents, and the mixture is finely divided with water in a sand mill to give an easily water-thinnable aqueous suspension pesticide composition preservable for a long time without coarsening or settling of particles. The amounts of constituents (B), (C), (D), and (E) are 0.5W5.0wt%, 0.5W5.0wt%, 5W30wt%, and 5W30wt% respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—36458

⑤ Int. Cl.³
A 01 N 25/04

識別記号

庁内整理番号
7132—4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 安定な水性懸濁農薬組成物

⑮ 特 願 昭53—110942

⑯ 出 願 昭53(1978)9月8日

⑰ 発 明 者 岡本幸和
池田市鉢塚1丁目1番11号

⑱ 発 明 者 田上学

宝塚市売布2丁目14番7号

⑲ 出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

安定な水性懸濁農薬組成物

2. 特許請求の範囲

常温で固体であり、かつ水溶解度が~~〇. 〇〇~~以下/重量百分である農薬活性成分を、HLB5以下の界面活性剤、ポリビニルアルコール、エチレングリコールおよび流動パラフィン^{以下}を必須成分として水中に微細分散してなる安定な水性懸濁農薬組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、常温で固体であり、かつ水溶解度が~~〇. 〇〇~~以下/重量百分である農薬活性成分を、HLB5以下の界面活性剤、ポリビニルアルコール、エチレングリコールおよび流動パラフィンを必須成分として水中に微細分散してなることを特徴とする安定な水性懸濁農薬組成物であり、その目的とするところは、長期間保存しても分散粒子の肥大成長または沈降分離がなく、水希釈分散容易な水性懸濁農薬組成物を提供することにある。

とにある。

従来、有害生物防除に用いられる農薬製剤で使用時水で希釈して散布する形態としては、乳剤、水和剤および懸濁形製剤(フロアブル)があり、それぞれの特徴でもって目的に応じ適用されている。就中懸濁製剤、特に水系懸濁製剤は、乳剤、水和剤に比し、有益動植物に対する薬害ならびに製造、貯蔵、輸送および散布時の安全性に関してしばしば問題となる有機溶剤を用いる必要がなく、これを最も安全な水とすることができると、また同様の意味において、より安全な界面活性剤の適用が可能であること、製造から散布まで全て型式系で作業できるため粉塵飛散に伴う障害がないこと、包装および使用後の包装材処理面においてより容易、かつ無害な材料の選択が可能であることとあいまって、原料および製造コストもより安価であること等の理由により、将来の農薬剤型としてより好ましく有益な特性をそなえたものである。しかし反面、本剤型は長期間保存した場合分散粒子が

(1)

(2)

肥大成長したり、または分離沈降したりする物性維持面において問題があり、これが普及上の最大の問題となっている。したがってこれの解決はきわめて有意義なことである。

ここにいう水性懸濁農薬とは、農薬活性成分を分散助剤と共に水中に微細分散してなるものであって、その製法としてはエアーミルあるいはハンマーミル等で固体農薬をあらかじめ微粉砕してから分散剤と共に水に分散させるか、または分散剤添加水中に固体農薬を混合してから攪拌機、ボールミル、振動ミル、タワミル、アトライタ、コロイドミル、サンドミル等の湿式磨砕機で微粒化処理しながら分散させる方法が常用されている。かくして得られた懸濁組成物は通常前記した様な物性維持面での問題がある。したがってこれの改良方法として系の粘度を増大する方法あるいは分散微の見掛上の比重を減ずる、つまり懸濁物質を加用するかまたは分散微の比重を調節する方法あるいは分離沈降は止むを得ないとして、シリカ微粉末等を添加

(3)

微粒子は肥大成長し、 100μ 以上ないしは数 μ になることすらしばしばである。このようになったものは系の懸濁安定性が劣化するのみではなく、実用場面においても散布性あるいは効力、葉害等の面から実質的に使用不可となる。

本発明者らは、かかる有益な剤型を唯物性維持面のみ問題があることを遺憾とし、種々検討した結果、~~微細分散が、重量多以下~~の微水溶性の有効成分であり、通常の分散懸濁系では分散粒子肥大成長および分散安定性の劣化のさけ難いものであっても、使用する界面活性剤のHLBを5以下のものに限定し、これにポリビニルアルコール、エチレングリコール、流動パラフィンの適正量を必須成分として混合し、これを水と共にサンドミル（高速回転ビーズ解砕分散機）等で微粒化処理することにより、上記欠点を排除した長期保存にたえ得る安定な懸濁系が得られることに到達し、本発明を完成した。

本発明に用いられるHLB5以下の界面活性剤、

(3)

特開昭55-36458 (2)

して沈降しても硬い沈降層を形成せず再分散性を良くする方法等が提案されている（特公昭44-20319号、48-39417号、48-38150号、52-128224号、52-48425号、特開昭48-52918号、49-124433号、50-76236号、52-44431号、特許公報、米国特許第2974210号、2957803号、3184380号、4071617号明細書）。

一般に懸濁系における物性劣化は分散粒子の沈降分離、凝集、肥大成長等起因する場合が多いが、就中肥大成長を抑制することが最も困難である。特に僅水溶性有効成分を水中に分散させたときこの傾向が著しくあらわれる。農薬活性成分、たとえば一般の有機リン剤、カーバメート剤、有機塩素剤あるいはピレスロイド系活性成分、その他疎水性かつ難水溶性薬剤といえども $0.1\text{ ppm} \sim 1\%$ 程度の水溶性を有するのが通常である。

一般に水性懸濁製剤とする場合、分散粒子の粒度は $3 \sim 10\mu$ 以下に微細分散させるが、これを室温/ケ年 ~ 2 ケ年保存すると、除々に分

(4)

ポリビニルアルコール、エチレングリコールおよび流動パラフィンが食品添加物あるいは一般工業用品として容易に入手できるものである。すなわち、本発明はこれら各成分を必須成分として含有させるところに特徴が存在するのであって、この内一つが欠けても、本発明は達成されない。

HLB5以下の界面活性剤としては、ソルビタンアルキレート、ポリオキシエチレンアルキル（またはアルキルアリル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、植物油のポリオキシエチレン付加物、脂肪酸モノグリセライド、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ブロックコポリマー等が適用できるが、ソルビタンアルキレート特にソルビタントリまたはテトラオレートが最も好ましい。ポリビニルアルコールとしては特に限定はないが、最も好ましいのはケン化率75 \sim 85モル%、重合度1500 \sim 2400のものである。エチレングリコール、流動パラフィンも特に限定はなく市販工業品が適用できる。またこ

(4)

これらのより好ましい添加量は界面活性剤およびポリビニルアルコール0.5~5.0W/W%、エチレングリコールおよび流動パラフィン5~30W/W%である。また農業活性成分としては常温で固体であり、水溶解度が0.1ppm~1%の範囲内であれば殺虫、殺菌、除草剤、その他有害生物防除剤何れも特に限定はなく適用可能である。水に混和した場合容易に分解するものは好ましくないが、本組成物とするときは、水との接触の機会をきわめて少なくなるので多少不安定な薬剤でも1ヶ月~2ヶ月の保存に耐え得る安定な製剤とすることが可能である。また、農業活性成分は1種に限定されることはなく、2種あるいはそれ以上の混合製剤として適用することは何ら支障なく可能であり、また、常温で液体の農業活性有効成分であっても水溶性が前記した範囲内の疎水性成分であり、固体活性成分と混用する場合に限り本組成物中に混和して、2種あるいはそれ以上の混合製剤とすることも可能である。ただし、その場合液体有効成分の

(7)

ズであり、その粒度は0.5~1.5 μ mで可能なかぎり粒度範囲の小さいものが好ましい。サンドミル掛けの条件としては、粉碎媒体量、アジテーター形状および回転数、スラリー粘度、粉碎時間(送液速度)等種々適正設定しなければならないが、これは各製剤ごとに適正条件を検討設定すればよい。サンドミル以外の湿式粉碎機、たとえば前記した攪拌機、ボールミル、アトライタ等も適用不可能ではないが、粒度分布が広くなったり、あるいはまた粉碎に長時間を要する等あまり好ましくない。

以下に実施例をあげて本発明の方法をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

3メチルフェニルN-メチルカーバメート(水溶性2400ppm/30℃)25部、ソルビタントリオレート(HLB1.8)3部、ポリビニルアルコール(ゴーセノールKH-20日本合成商品名、けん化度78.5~81.5%、重合度2000)

(9)

量は固体有効成分の等量以下であることが好ましい。

本発明の実施方法は、当業者が常備する装置を用いて以下に述べるごとく容易に行なうことができる。すなわち、あらかじめほぼ100 μ 以下に粗粉碎した固体農業活性成分とHLB5以下の界面活性剤、エチレングリコール、流動パラフィンおよびポリビニルアルコールを溶解した水を混合してからサンドミルを通過させ、固体農業活性成分の粒度を5 μ 以下、好ましくは2~3 μ 以下に微粉碎すれば、そのまま安定な製剤とすることができる。100 μ 以下に予備粗粉碎する方法としては、ハンマーミル等で乾式粉碎してから、他成分と混合しても良いが、固体活性成分とその他成分とを混合したものをあらかじめコロイドミルまたは攪拌機等で粗粉碎してからサンドミルにてさらに微粉碎するのが好ましい。サンドミルの粉碎媒体としてはスチール、磁製、オタワサンド、ガラスビーズ等いずれでも良いが、最も好ましいのはガラスビ-

(8)

2部、エチレングリコール15部、流動パラフィン15部および水20部を品川万能ミキサー(三菱製作所製)で混和し、TKマイコロイダー(特殊機化工業製)を用いてほぼ100 μ 以下に予備分散し、これに残りの水20部を加えて1.0~1.5 μ mのガラスビーズ1.5 μ を充填した2Lベッセル容量のサンドグライNDER(五十嵐製作所製サンドミル)を用い、流速30L/時、アジテーター回転数2000rpmでさらに微分散して3-メチルフェニル-N-メチルカーバメート25%を含有する水性懸濁製剤を得た。この懸濁組成物の分散粒子はほぼ3 μ 以下、中心粒度はほぼ1 μ 前後であり、流動性の良い懸濁組成物であった。この懸濁水性製剤500mlをポリエチレンビンに入れ密栓して室温条件下に2年間保存したところ分離および硬い沈降層の形成もなく、また分散粒子はほぼ3 μ 以下、中心粒度は1~2 μ と確かに肥大成長したのみで流動性を失することもなく、充分に実用可能な物性を維

(10)

分

持することが認められた。またこの懸濁組成物0.5gを250ml有栓メスシリンダーに採り3℃硬水で250mlとし30回転倒攪拌したところ均一な分散希釈液が得られた。またこれを20℃条件下に15分間静置し、中央部25mlを採取する方法で懸濁率を測定したところ98.2%であり希釈散布液としてもきわめて安定な懸濁性を維持することが認められた。

実施例1

本発明の組成がいかに特異的に優れたものであるかをより明らかにするため、実施例1の組成中、農薬活性成分および水を除く他の本発明必須成分について界面活性剤をHLB5以上とし、ポリビニルアルコール、エチレングリコール、流動パラフィンをそれぞれ無添加または他のものに置替えて実施例1と同様に懸濁組成物を調製し、分離性および分散粒子の肥大成長性を実施例1の組成物と比較調査した。

(11)

分

(2) 試験結果

保存条件：100mlポリエチレンビン密栓25℃(±5℃)
室温3ヶ月

No	粒 度		分 離 性	
	調製時	保存後	上部の透明層	硬い沈降層
実施例1	3μ>	3μ>	0%	0%
実施例1/底2	3μ>	50~100μ<	30%	50%
3	3μ>	10~30μ	20%	5%
4	3μ>	5~30μ	5%	0%
5	3μ>	5~30μ	10%	10%
6	3μ>	10~30μ	15%	5%
7	3μ>	50~100μ	20%	5%
8	3μ>	10~30μ	20%	10%
9	3μ>	50~100μ	30%	20%
10	3μ>	10~30μ	10%	10%
11	3μ>	10~100μ	5%	5%

以上の結果より、本発明の組成がいかに特異的に有効であるかがわかる。

実施例2

2,4-ジメチルフェニルN-メチルカーバメート(水溶性1300ppm/30℃)15部、

(13)

(A) 組 成

%	界面活性剤 (HLB)	成分 A	成分 B	成分 C
1	リグニンスルホン酸 (-) カルシウム	ポリビニルアルコール	エチレングリコール	流動パラフィン
2	ポリオキシエチレンノ ニルフェニルエーテル (12.4)	・	・	・
3	ソルビタンモノラウレ ート (7.9)	・	・	・
4	ソルビタントリオレート (1.8)	無 添 加	・	・
5	・	アルボキシア セルローズ	・	・
6	・	アラビアガム	・	・
7	・	ポリビニルアルコール	無 添 加	・
8	・	・	グリセリン	・
9	・	・	エチレングリコール	無 添 加
10	・	・	・	ケロシン
11	・	・	・	綿実油

農薬活性成分の種類、添加量および各助剤の添加量は実施例1に同じ。

(12)

4、5、6、7-テトラタロールフタリド(水溶性1~2ppm/25℃)15部を農薬活性成分とし、これにポリビニルアルコール(ゴセノールEH-17、ケン化度78.5~81.5、重合度1700)2部、オレイン酸モノグリセライド(HLB3.4)3部、エチレングリコール10部、流動パラフィン10部および水25部を実施例1と同様に粗粉砕し、これに残りの水20部を加えて同じく実施例1と同様に分散粒子の粒度3μ以下の流動性の良い水性懸濁剤を得た。この懸濁組成物100mlをポリエチレン・セロファンミネート袋に入れヒートシール密封したものを室温条件下および40℃条件下に保存したところ、室温条件1年および40℃条件3ヶ月後で、分離は全くなく、分散粒子の粒度も3μ以下と粒子肥大成長はほとんど認められなかった。また袋を開封して懸濁液を排出し、ほぼ等量の水で袋を洗いこの水を加えてよく混合してからさらに水を加えて10倍および300倍希釈液

(14)

を調製したところ、均一な分散系が得られた。
またこの希釈液 250 ml を 250 ml 共栓メスシリ
ンガーに採り 30 回倒立攪拌し、20℃条件
下に 1/5 分間放置してから、液の中央部 25
ml の懸濁液を採取し、全体に対する採取 25
ml 中の有効成分より懸濁率を測定したところ
それぞれ 10 倍希釈液で 91.8%、93.2%、
300 倍希釈液で 93.3%、94.3% であり希釈数
布液においても安定な懸濁性を維持すること
が認められた。

実施例 3

ノナフテル N-メチルカーバメート（水
溶性 4 ppm/30℃）20 部、0,0-ジメ
チル 0-3-メチル-4-ニトロフェニルフ
ォスホロチオエート（水溶性 4 ppm/30
℃融点 0.3℃）20 部を有効成分とし、これ
とポリビニルアルコール（ゴーセノール KH-
20、前記）2 部、ソルビタントリオレエート
（HLB/1.8）3 部、エチレングリコール 10
部、流動パラフィン 10 部および水 35 部で実

(15)

特開昭55-36458(5)

施例 1 と同様にして固体液体農業活性成分混
合水性懸濁剤を得た。この分散粒子は粒径
3μ以下であり、実施例 2 と同様の試験を行
なったとき、粒子肥大成長性および沈降分離
性はほとんどなく、懸濁率は各有効成分それ
ぞれ 10 倍希釈液で 89.0%、87.6%、300 倍
希釈液で 90.3%、91.5% であった。

実施例 2

実施例 1、2 および 3 により得られた各水
性懸濁剤をガラスビン密栓条件下で 40℃ 3
ヶ月および 25℃（±3℃）室温 / 年間保存
したときの各有効成分の安定性を調べたところ、
以下のとおりほとんど分解はなく、充分
実用に供試し得る製剤であることが認められ
た。

(16)

手続補正書（自発）

昭和58年9月10日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願第 110942 号

2. 発明の名称

安定な水性懸濁剤組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土方 武

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏名 弁理士 (6146) 木村 勝

TEL (06) 220-2400 (東京支店) 278-7086

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

供試サンプル	有効成分含量(%) (内残存率)		
	調製時	40℃3ヶ月後	室温/6ヶ月後
実施例1の製剤 3-メチルフェニル N-メチルカーバメート	24.3	23.4(96.3)	23.6(97.1)
実施例2の製剤 2,4-ジメチルフェニル N-メチルカーバメート 4,5,6,7-テトラクロロカルボキシ	14.6 14.8	14.2(97.3) 14.5(100)	14.2(97.3) 14.7(99.3)
実施例3の製剤 ノナフテル N-メチルカーバメート 0,0-ジメチル 0-3-メチル-4-ニトロフェニル フォスホロチオエート	19.6 19.4	19.5(99.5) 17.6(90.7)	19.6(100) 18.4(94.9)



6. 補正の内容

(1) 明細書第8頁下から第4行目に「分散値」とあるを「分散質」と訂正する。

(2) 同第4頁第2行目～第7行目に「(特公昭……号明細書)。」とあるを下記のように訂正する。

「(特公昭46-20519号, 48-88150号, 52-148625号, 特開昭48-89617号, 48-52918号, 49-126685号, 50-76286号, 52-64481号, 52-128226号公報, 米商特許第2976210号, 2957808号, 3184880号, 4071617号明細書)。」

(3) 同第7頁第5行目～第6行目に「0.1ppm～1%の範囲内」とあるを「1重量%以下」と訂正する。

以 上